

Р.Н. КЛИМЕНКО, ОАО «Сумыхимпром», Украина

С.В. ДУДКА, ОАО „Укрхимпроект”, г. Сумы, Украина

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНОГО МИНЕРАЛЬНОГО NPS УДОБРЕНИЯ

У статті показана можливість використання фосфогіпсу у виробництві складних мінеральних добрив. Запропоновано спосіб виробництва нового мінерального добрива типу NPS марки 10 : 40 : 5. Визначено оптимальні значення технологічних параметрів процесу кислотного розкладу фосфориту.

The article touches upon the availability of phosphogypsum in complex mineral fertilizer's manufacturing. Production process of new mineral fertilizer NPS 10:40:5 is introduced. Optimal meaning of technological variable in phosphate's acid destruction determined.

На сегодняшний день большинство методов производства фосфорсодержащих минеральных удобрений основано на использовании экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК).

Существует несколько основных способов ее получения, из которых наибольшее распространение получила сернокислотная экстракция.

Однако ее реализация характеризуется существенным недостатком – образованием крупнотоннажного отхода производства фосфогипса.

Предложен ряд способов использования фосфогипса в производстве удобрений на основе его смеси с фосфатами аммония, суперфосфатом, органическими удобрениями и пр.

Однако их экономическая и технологическая целесообразность неоднозначна: вывод фосфогипса из производственного цикла с дальнейшим его возвратом сопряжен со значительными трудностями.

Согласно данным агрохимических исследований [1], одним из перспективных является азотно-фосфорное минеральное удобрение, обогащенное серой с соотношением питательных элементов $N : P_2O_5 : S = 1 : 4 : 0,5$.

Разработка технологии производства данного удобрения с использованием фосфогипса как серосодержащего сырья является актуальной с позиций снижения объемов образующегося фосфогипса и уменьшения расходной нормы серной кислоты.

Цель работы. Разработка технологических основ производства нового минерального удобрения типа NPS марки 10 : 40 : 5.

Материал и результаты исследований. В отличие от существующих технологий производства удобрений, основанных на введении фосфогипса в качестве сырья, в разрабатываемой технологии предусматривается синтез сульфата кальция в одном технологическом процессе производства минерального удобрения. В связи с этим разрабатываемая технология наряду с основными стадиями производства – разложение фосфатного сырья фосфорной кислотой и нейтрализация пульпы аммиаком – включает также стадию введения в кислую пульпу серной кислоты с целью осаждения сульфата кальция.

Первой стадией процесса синтеза минерального удобрения типа NPS марки 10 : 40 : 5 является кислотное разложение фосфорита фосфорной кислотой с последующим введением в пульпу серной кислоты.

Основными технологическими параметрами данной стадии являются массовые соотношения $\frac{P_2O_5}{CaO}$ и $\frac{P_2O_5}{SO_3}$. В лабораторных условиях моделировался процесс получения сложного минерального удобрения при соотношениях показателей $\frac{P_2O_5}{SO_3} = 2,0 - 6,1$ и $\frac{P_2O_5}{CaO} = 3,3 - 19,2$.

В качестве фосфатного сырья использовался сирийский фосфорит, используемый в настоящее время на территории Украины для производства ЭФК и удобрений на ее основе.

В начальный период экстракции реакция взаимодействия фосфорита с ЭФК характеризуется высокой скоростью протекания: уже через 15 мин от начала реакции степень разложения составляет 33,1 – 56,8 % в зависимости от температуры проведения процесса.

В интервале времени $\tau = 15 - 60$ мин рост степени разложения уже не так интенсивен; а значения степени разложения фосфорита через 90 мин лишь незначительно отличаются от соответствующих показателей при $\tau = 60$ мин.

Повышение температуры процесса до 90 °С позволяет достигнуть степени разложения 85 – 87 %.

Введение в пульпу фосфорнокислотного разложения фосфорита серной кислоты способствует повышению температуры пульпы до 93 – 95 °С.

При этом также возрастает и плотность пульпы, которая составляет 1,390 – 1,410 г/см³. Применение серной кислоты обеспечивает значительный рост степени разложения фосфорита: при расходе 0,3 ч. серной кислоты на 1 ч. P₂O₅ степень разложения достигает 95 %.

В лабораторных условиях изучен процесс фосфорнокислотного разложения сирийского фосфорита в широком интервале технологических параметров: температура процесса T = 20 – 90 °C; концентрация ЭФК C 23 – 31 % P₂O₅; норма расхода ЭФК N 1,0 – 3,0.

Статистической обработкой экспериментальных данных установлены функциональные зависимости $\alpha = f(T)$; $\alpha = f(C)$; $\alpha = f(N)$, которые описываются следующими уравнениями:

$$a = -0,0052 \cdot T^2 + 0,937 \cdot T + 32,8 \quad (1)$$

$$a = -0,1315 \cdot C^2 + 8,021 \cdot C - 42,086 \quad (2)$$

$$a = -2,948 \cdot N^2 + 20,318 \cdot N + 58,9 \quad (3)$$

На основании функций (1, 2, 3) определены оптимальные параметры кислотного разложения фосфорита. Максимум функции (1) соответствует значению температуры 90,1 °C. Функция (2) характеризуется наличием максимума, отвечающего концентрации кислоты 30,5 % P₂O₅. Анализ функции (3), отображающей зависимость степени разложения фосфорита от нормы ЭФК, показал, что в интервале значений показателя нормы ЭФК 1,0 – 3,0 данная функция характеризуется отсутствием критических точек, и соответственно не имеет максимума. Установлено, что для получения удобрения NPS 10 : 40 : 5 массовые соотношения P₂O₅ / SO₃ и P₂O₅ / CaO должны составлять соответственно 2,9 – 3,3 и 4,4 – 4,8.

Методом факторного эксперимента установлены коэффициенты уравнения обобщенной функции $\alpha = f(T, N, C)$:

$$a = 0,450 \cdot T + 9,388 \cdot N + 1,166 \cdot C \quad (4)$$

Уравнение (4) позволяет рассчитать значения технологических параметров при заданном значении степени разложения.

Аммонизация пульпы является одной из основных стадий процесса получения удобрения. Количество вводимого аммиака определяется условием

полной нейтрализации свободной кислотности пульпы, что реализуется путем проведения аммонизации в интервале рН 3,8 – 4,2. Получение удобрения с рН менее 3,8 приводит к ухудшению качества продукта по причине наличия в нем свободной кислотности (до 3 – 4 % в пересчете на H_3PO_4); увеличение рН более 4,2 также нежелательно, т.к. влечет за собой существенную ретроградацию усвояемой и водорастворимой форм P_2O_5 .

В результате замены части P_2O_5 ортофосфорной кислоты на P_2O_5 фосфатного сырья, снижение количества образуемого фосфогипса составляет 0,875 т на т 100 % P_2O_5 минерального удобрения NPS 10 : 40 : 5. Снижение расходной нормы серной кислоты соответственно составляет 0,3 т H_2SO_4 .

Готовый продукт представляет собой минеральное удобрение, содержащее в своем составе азот аммонийной формы в количестве 10,0 %, массовая доля P_2O_5 общ. составляет 40,2 %. Следует отметить высокое содержание усвояемых фосфатов: массовая доля P_2O_5 усв. составляет 39,4 %, или 98,5 % от P_2O_5 общ.

Способ получения данного удобрения реализован на производственных мощностях ОАО «Сумыхимпром». Материалы проведенных исследований защищены Патентами Украины [2, 3].

Выводы.

1. В результате проведенных работ разработаны технологически основы получения нового минерального удобрения типа NPS 10 : 40 : 5.

2. Проведенные исследования позволили определить оптимальные технологические параметры кислотного разложения фосфорита, при которых степень разложения максимальна.

3. Введение в состав удобрения фосфорита обеспечило уменьшение объема образования фосфогипса на 0,875 т и снижение расходной нормы серной кислоты в количестве 0,3 т на т 100 % P_2O_5 минерального удобрения NPS 10 : 40 : 5.

Список литературы: 1. Заречений В.Г. Виробництво фосфоровмісних мінеральних добрив / [В.Г. Заречений, І.П. Воробйова, М.О. Трофименко та ін.]. – Суми: Університетська книга, 2004. – 189 с. 2. Пат. № 88953 Україна, МПК C05B 1/00. Спосіб одержання складного мінерального добрива / В.М. Волков, М.О. Трофименко, В.І. Степаніщенко, Є.В. Лапін, Р.М. Клименко та ін.; заявник та патентовласник ВАТ „Сумихімпром”. – № а200711679; заявл. 22.10.07; опубл. 10.12.09, Бюл. № 23. 3. Пат. на корисну модель № 42088.Україна, C05B 1/00. Спосіб одержання складного мінерального добрива / Є.В. Лапін, В.М. Волков, Р.М. Клименко, В.І. Тошинський та ін. заявл. 29.12.08; опубл. 25.06.09, Бюл. № 12.